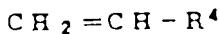
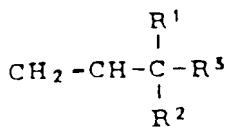


## (54) METHOD FOR PREPOLYMERIZING PROPYLENE

(11) 4-96912 (A) (43) 30.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-215149 (22) 16.8.1990  
 (71) TOKUYAMA SODA CO LTD (72) YOSHIYUKI KITAJIMA(2)  
 (51) Int. Cl. C08F210/06, C08F4,658

**PURPOSE:** To polymerize the subject compound suitable for producing polypropylene excellent in transparency by prepolymerizing propylene together with a specific branched unsaturated monomer or a cyclic hydrocarbon-containing unsaturated monomer in the presence of a Ti compound and an organoaluminum compound.

**CONSTITUTION:** An unsaturated compound (e.g. 3-methyl-1-butene) expressed by formula I ( $R^4$  is H or alkyl;  $R^2$  and  $R^3$  are alkyl) or formula II ( $R^4$  is alicyclic hydrocarbon or aromatic hydrocarbon) in an amount of 100 pts.wt. is copolymerized with 0.1-10 pts.wt. propylene in the presence of (A) a titanium compound (e.g. a magnesium chloride-titanium tetrabutoxide complex) and (B) an organoaluminum compound (e.g. triethylaluminum) to prepolymerize the propylene. The propylene is then polymerized in the presence of hydrogen to afford the objective polypropylene polymer excellent in transparency.



## (54) BISMALEIMIDE COMPOSITION

(11) 4-96914 (A) (43) 30.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-211614 (22) 13.8.1990  
 (71) SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD (72) NORIO SHINOHARA(1)  
 (51) Int. Cl. C08F222/40

**PURPOSE:** To obtain the subject liquid or low-melting composition, composed of bismaleimide and a monofunctional maleimide in a specific proportion, completely soluble even in low-boiling solvents, excellent in operating efficiency, heat resistance and mechanical strength and useful for bonding, casting, coating, coating insulating materials, etc.

**CONSTITUTION:** The objective composition is composed of 20-95 pts.wt., preferably 40-90 pts.wt. bismaleimide (e.g. N,N'-4,4'-diphenylmethane-bismaleimide or N-methylmaleimide) and 80-5 pts.wt., preferably 60-10 pts.wt. monofunctional maleimide (e.g. maleimide or N-methylmaleimide). Furthermore, 0.5-10phr diamine (e.g. diaminodiphenylmethane) is preferably mixed, dissolved and reacted therewith.

## (54) PRODUCTION OF POLYCYCLIC AROMATIC RESIN

(11) 4-96915 (A) (43) 30.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-213729 (22) 14.8.1990  
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) MORIO KIMURA(1)  
 (51) Int. Cl. C08G8/10

**PURPOSE:** To obtain the subject resin, excellent in compatibility with urethane-based resins, water resistance, etc., and suitable as coating resins, etc., by mixing a polycyclic aromatic compound with phenols, adding a specific amount of a crosslinking agent thereto and further an acid catalyst and carrying out reaction.

**CONSTITUTION:** With (A) 100 pts.wt. polycyclic aromatic compound such as naphthalene or biphenyl, is mixed (B) 5-50 pts.wt. phenols such as cresol. (C) A crosslinking agent of either (i) an aromatic compound having 2-hydroxymethyl groups or (ii) paraformaldehyde in a molar amount of 0.3-2 times (based on the mixture of A and B) expressed in terms of the hydroxymethyl groups in the component (i) or formaldehyde is added thereto. Furthermore, (D) an acid catalyst such as sulfuric acid is added to carry out reaction, preferably at 90-200°C to afford the objective resin.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 平4-96915

⑬ Int. Cl. 5  
C 08 G 8/10

識別記号 NBD 庁内整理番号 8215-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 多環芳香族樹脂の製造方法

⑯ 特 願 平2-213729  
⑰ 出 願 平2(1990)8月14日

⑱ 発明者 木村 譲 男 福岡県北九州市小倉北区井堀3丁目24-21  
⑲ 発明者 岡本 弘 福岡県北九州市八幡西区鷹見台4丁目14-14  
⑳ 出願人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号  
㉑ 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 外3名

明細書

1. 発明の名称

多環芳香族樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 多環芳香族炭化水素を主成分とする多環芳香族化合物100重量部に対しフェノール類5~50重量部を混合してなる混合物に、少なくとも2個のヒドロキシメチル基を有する芳香族化合物及びバラホルムアルデヒドからなる群れから選ばれた少なくとも1種の架橋剤を該混合物に対してヒドロキシメチル基又はホルムアルデヒドに換算して0.3~2倍モル添加して、酸触媒の存在下に反応させることを特徴とする熱可塑性多環芳香族樹脂の製造方法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱可塑性多環芳香族樹脂の製造方法に関するものであり、この樹脂は塗料用樹脂等として有用である。

〔従来の技術〕

縮合多環芳香族炭化水素を主成分とする多環芳香族化合物と $\alpha$ -キシリレンクリコールのような架橋剤とを酸触媒の存在下に反応させると熱硬化性の炭化水素樹脂 (COPNA樹脂と称されている) が得られることは、特開昭62-521号、62-522号公報等で知られている。また、多環芳香族化合物と架橋剤としてのバラホルムアルデヒドとを反応させて、炭化水素樹脂を得ることも特開昭62-57,413号公報で知られている。更に、多環芳香族化合物の他にフェノール類をえたものと架橋剤とを反応させて熱硬化性の炭化水素樹脂を得ることも特開昭62-227,924号公報で知られている。

このような樹脂は、成形用、接着用等には優れたものであるが、常温では脆いため、塗料用樹脂とするには不都合がある。すなわち、塗膜形成性が悪く、これを改良するためウレタン系架橋樹脂、エポキシ系架橋樹脂等を混合しようとしても相溶性が悪く、均一な塗膜を得ることができない。

〔発明が解決しようとする課題〕

多環芳香族樹脂は耐熱性の他、耐水性にも優れ

ており、広い分野での利用が期待されているが、これらの耐水性等の性能を損なうことなく塗膜形成性が改良された樹脂が提供できれば、より広い分野での利用が期待できることになる。本発明はこのような樹脂を提供することを目的とする。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は多環芳香族炭化水素を主成分とする多環芳香族化合物100重量部に対しフェノール類5～50重量部を混合してなる混合物に、少なくとも2個のヒドロキシメチル基を有する芳香族化合物及びパラホルムアルデヒドからなる群れから選ばれた少なくとも1種の架橋剤を該混合物に対してヒドロキシメチル基又はホルムアルデヒドに換算して0.3～2倍モル添加して、酸触媒の存在下に反応させる熱可塑性多環芳香族樹脂の製造方法である。

多環芳香族炭化水素を主成分とする多環芳香族化合物としては、ナフタレン、ビフェニル、アセナフテン、アントラセン、ビレン、クリセン等の単独又は混合物あるいはこれらを50重量%以上、

パラホルムアルデヒドである。架橋剤の添加割合は、多環芳香族化合物とフェノール類の混合物に対しヒドロキシメチル基又はホルムアルデヒドに換算して0.3～2倍モル、好ましくは0.8～1.6倍モルである。架橋剤の使用量が2倍モルを越えると熱硬化性樹脂の性質が現れやすくなる。

酸触媒としては、プロトン酸が使用可能であり、例えば有機スルホン酸、硫酸、しゃう酸、塩酸等が挙げられ、好ましくはp-トルエンスルホン酸、しゃう酸である。この使用量は前記混合物とフェノール類の合計に対し0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%である。

反応は、90～200℃、好ましくは100～150℃の範囲の反応温度で行なうことが適当であり、溶融状態の他、溶媒に溶解させた状態で実施することができる。反応が進行するにつれ、重結合反応が生じ、分子量が増大する。ほぼ1～10時間で所定の反応が終了する。反応終了後、トルエン又はトルエンとテトラヒドロフラン混合液を加え、触媒分離ができるようにして、水洗、脱触

好ましくは70重量%以上含む混合物やタール重油、タールビッチなどが挙げられる。ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等も多環芳香族化合物として、望ましい化合物である。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、*t*-ブチルフェノール等の単独又は混合物が挙げられる。

多環芳香族化合物とフェノール類の混合割合は、多環芳香族化合物100重量部に対してフェノール類5～50重量部、好ましくは10～40重量部である。フェノール類の混合割合が少ないとウレタン系架橋樹脂等との相溶性が悪くなり、多いと耐水性が低下する。

架橋剤としては、少なくとも2個のヒドロキシメチル基を有する芳香族化合物又はパラホルムアルデヒドが使用でき、この芳香族化合物としてはジヒドロキシメチルベンゼン、ジヒドロキシメチルキシレン、トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。好ましくはp-キシリレンケリコールとも称されるp-ジヒドロキシメチルベンゼン及び

媒を行い、次いで減圧蒸留により溶剤、未反応成分等を除去するなどの方法により熱可塑性多環芳香族樹脂を得る。

## 〔実施例〕

## 実施例1

攪拌機、温度計、コンデンサーを備えたフ拉斯コに、アセナフテン215.6g、フェノール56.4g、82%パラホルムアルデヒド52.2g、しゃう酸27.7gを加え、110～112℃で4時間反応を行った。

次いで、トルエン200gを加え、内容物を溶解し、水洗を3回行い、触媒を除去したのち、減圧蒸留を行い、トルエン及び未反応物を除去して熱可塑性多環芳香族樹脂275g(軟化点123℃)を得た。

この樹脂5.8gをトルエン/MEK=1/1の混合シンナー5.8gに溶解し、1級OH含有エポキシポリオール(旭電化:EP-6050)5.5gとTDI系イソシアネート(武田薬品:D-103)3.4gを加え、十分に混合して塗料組成物とした。

この塗料組成物をテフロン板上に塗布し、室温で7日間硬化、乾燥したのち、得られた約400μ厚みの塗膜をはぎとり、自動水蒸気透過度スターを用いて耐水性の評価を行った。

## 実施例2

$\alpha$ -メチルナフタレン21重量%、 $\beta$ -メチルナフタレン38重量%、ビフェニル21重量%、ジメチルナフタレン10重量%を含有するメチルナフタレン油198.8g、p-t-ブチルフェノール90.0g、92%パラホルムアルデヒド65.2g、しゅう酸57.8gを加え、110~112°Cで4時間反応を行った。次いで、実施例1と同様にして熱可塑性多環芳香族樹脂259g(軟化点86°C)を得た。また、実施例1と同様にして塗料組成物を得、これについて耐水性の評価を行った。

## 実施例3

ナフタレン107.5g、p-t-ブチルフェノール54.0g、p-キシリレングリコール99.4gを加え、100°Cに昇温、p-トルエンスルホン

酸1.6gをイソブロバノール1.6gに溶かした溶液を10分間で滴下したのち、150°Cで1.5時間反応を行った。次いで、実施例1と同様にして熱可塑性多環芳香族樹脂189g(軟化点122°C)を得た。また、実施例1と同様にして塗料組成物を得、これについて耐水性の評価を行った。

## 比較例1

アセナフテン308.0g、92%パラホルムアルデヒド49.0g、しゅう酸30.8gを加え、110~112°Cで4時間反応を行った。

次いで、実施例1と同様にして熱可塑性多環芳香族樹脂314g(軟化点112°C)を得た。また、実施例1と同様にして塗料組成物を得、これについて塗膜の形成を行ったが、乾燥の途中で樹脂が分離し、均一な塗膜は得られなかった。

## 比較例2

本発明の熱可塑性多環芳香族樹脂に代えて、(A)キシレン樹脂(三菱ガス化学:ニードル-H)、(B)クマロン樹脂(新日鐵化学:V-120)又は(C)石油

樹脂(日本ゼオン:クレントン1500)を用いた他は実施例1と同様にして塗料組成物を得、これについて耐水性の評価を行った。

各実施例及び比較例の結果を第1表に示す。

第1表

	膜厚 μ	水蒸気透過度(g/m <sup>2</sup> ·d)	
			100μ換算
実施例1	402	7.9	31.9
" 2	385	8.2	31.6
" 3	390	8.3	32.4
比較例1		測定不能	
" 2(A)	400	15.9	63.6
" 2(B)	390	18.5	72.2
" 2(C)	437	12.5	56.8

## 〔発明の効果〕

本発明の製造方法によれば、ウレタン系架橋樹脂等との相溶性を示し、しかも耐水性の良好な熱可塑性多環芳香族樹脂を得ることができ、この樹脂は耐水性を要求される用途、例えば無公害重防

食用塗料用樹脂等に好適である。

特許出願人 新日鐵化学株式会社

代理人 弁理士 成瀬 勝夫

(外3名)